

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
**Image Problem Mailbox.**

JP-A-2001-096168

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT  
AN 2001-477844 [52] WPIDS  
DNN N2001-353669 DNC C2001-143379  
TI Photocatalyst coating for wall surfaces of buildings, window glass,  
contains polycondensate of organic polysiloxane and oxide semiconductor  
photocatalyst which has visible light activity under photoirradiation.  
DC A26 A82 D22 E32 G02 J01 J04 L01 L02 P42  
PA (KANK-N) KANKYO DEVISE KENKYUSHO YG  
CYC 1  
PI JP 2001096168 A 20010410 (200152)\* 11p <--  
ADT JP 2001096168 A JP 1999-275283 19990928  
PRAI JP 1999-275283 19990928  
AN 2001-477844 [52] WPIDS  
AB JP2001096168 A UPAB: 20010914  
NOVELTY – The photocatalyst coating consists of polycondensate of organic  
polysiloxane compound and a photocatalyst. The photocatalyst is an oxide  
semiconductor which has oxygen defect by which the photocatalyst is  
stabilized and has visible light activity under photoirradiation.  
USE – For outer wall surface, roof surface and window glass surfaces  
of buildings, blind, curtain, protection wall of road, inner wall of  
tunnel, internal equipment surface of vehicle, mirror surface (claimed).  
ADVANTAGE – Photocatalytic activity can be provided on various goods.  
Superior hydrophilicity, fog prevention and dirt resistance are observed.

## (19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特開2001-96168  
(P2001-96168A)

(45)公開日 平成13年4月10日(2001.4.10)	P 1 Z.A.B B 0 1 J 35/02 B 0 5 D 5/00 7/00 C 0 1 G 23/047 C 0 8 K 9/22	
(21)出願番号 特願平11-275283	(1)出願人 887023905 有機半導体ハイブリッド研究所 埼玉県入間市小金田3丁目7番4号 (2)発明者 杉原 信一 神奈川県横浜市青葉区新町12-37 (4)代理人、 10002835 弁理士 植原 寿夫 (61名)	

(22)出願日 平成11年9月28日(1999.9.28)

【特許請求の範囲】  
【請求項1】 有機ポリシロキサン化合物の直結合物及び光触媒粒子からなるコーティングであって、前記光触媒が安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する酸化物半導体であることを特徴とする光触媒コーティング。  
【請求項2】 酸化物半導体が二価化チタンである請求項1に記載のコーティング。  
【請求項3】 二価化チタンがアナーゼ型またはルチル型である請求項2に記載のコーティング。  
【請求項4】 X線光電子分光法により得られるチタンの2 p 電子に偏振されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1 s 電子に偏振されるピークの面積の比(O 1 s/T 2 p)が1. 9以下である請求項2または3に記載のコーティング。  
【請求項5】 面積比(O 1 s/T 2 p)が1. 5～1. 9の範囲である請求項4に記載のコーティング。

【請求項6】 面積比(O 1 s/T 2 p)が1週間に上実質的に一定している請求項2～5のいずれか1項に記載のコーティング。  
【請求項7】 真空中、7.7K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g 値が2. 003～4であるシグナルが観測され、かつこのg 値が2. 003～4であるシグナルは真空中、7.7Kにおいて少なくとも420 nm～600 nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定されたシグナルの強度が大きい、請求項1～6のいずれか1項に記載のコーティング。

【請求項8】 真空中、7.7K、暗黒下で測定されたg 値が2. 003～4であるESRシグナルの強度10と真空中、7.7Kにおいて少なくとも420 nm～600 nm範囲の波長の光を照射下で測定したg 値が2. 003～4であるESRシグナルの強度10との比(HI/10)が1である請求項7に記載のコーティング。  
【請求項9】 真空中、7.7K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g 値が1. 96を示すT 1/3+に偏振されるシグナルを有する、請求項1～8のいずれか1項に記載のコーティング。

【請求項10】 酸化物半導体が酸化フニウム、酸化シリコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン、酸化シリコニウム複合酸化物または酸化硅焼-酸化チタン複合酸化物である請求項1に記載のコーティング。  
【請求項11】 酸化物半導体が酸化フニウム、酸化シリコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化シリコニウム複合酸化物または酸化硅焼-酸化チタン複合酸化物である請求項1～11のいずれか1項に記載のコーティング。

【請求項12】 可視光照射下での活性が、酸化活性または還元活性である請求項1～11のいずれか1項に記載のコーティング。

【請求項13】 有機ポリシロキサン化合物が、有機化合物の加水分解物である請求項1～12のいずれか1項に記載のコーティング。

【発明の詳細な説明】  
【発明が属する技術分野】 本発明は、可視光活性を有する光触媒を含有するコーティング及びこのコーティングを用いた物品に関する。  
【発明の詳細な説明】  
従来の技術及び現状が解決しようとする課題】 光触媒を用いて脱臭や殺菌を行うことは既々検討され、実用化されているものもある。例えば、WO 94/11092号には室内照明下における光触媒による空気処理方法が示されている。また特開平7-102678号には、光触媒を用いた床下感染の防止方法が開示されている。いずれの場合も、二価化チタン等の酸化物半導体を光触媒として用いるものであり、励起光として400 nm以下の紫外線が必要である。  
【発明と関連する技術】 ところが、励起光原となる太陽光や人工光には、紫外線以外に可視光領域でも光触媒活性が得られることが知られているが、方法が大がかりであり、実用化にはほど遠い。  
【発明が解決する課題】 ところで、二価化チタンにプラスマCVD法によりTCOコーティングをすることことで、紫外線による触媒活性を向上させることができることが報告されている(特開平9-87657号公報)。しかし、TCOコーティングによって可視光線による光触媒活性が得られない。

## (54) [発明の名称] 光触媒コーティング及びこのコーティングを有する物品

(57) [要約] 可視光線も利用可能な新たな光触媒を有するコーティング及びこのコーティングを用いた物品を提供すること。

【解決手段】 有機ポリシロキサン化合物の直結合物及び光触媒粒子からなるコーティングであって、前記光触媒が安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する酸化物半導体である光触媒コーティング。このコーティングを基材表面に設けた物品。

【請求項1】 有機ポリシロキサン化合物の直結合物及び光触媒粒子からなるコーティングであって、前記光触媒が安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する酸化物半導体である光触媒コーティング。このコーティングを基材表面に設けた物品。

【請求項2】 可視光照射下での活性が、酸化活性または還元活性である請求項1～11のいずれか1項に記載のコーティング。

【請求項3】 有機ポリシロキサン化合物が、有機化合物の加水分解物である請求項1～12のいずれか1項に記載のコーティング。

(3)

[0005] また、光触媒を実用するためには、種々の基板に酸化チタンを含有する部材を形成する必要がある。酸化チタンを含有する部材としては、例えば、伸展平8-164334号公報、伸展平8-67835号公報、伸展平8-155308号公報、伸展平10-666号公報等で得られる上記光触媒は、波長360nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性(NO除去活性)を100%とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性(NO除去活性)は、少なくとも30%であり、好みしくは50%以上であり、最も好みしくは60%以上である。また、波長560nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性(NO除去活性)は、少なくとも5%であり、好みしくは10%以上であり、最も好みしくは15%以上である。

[0006] そこで本発明の目的は、可視光線を利用可能な新たな光触媒を含有するコートイングを提供することにある。さらに本発明の目的は、上記コートイングを用いた物品を提供することにある。

[0007] 【課題を解決するための手段】本発明は、有機ガリシロキサン化合物の重結合物及び光触媒粒子からなるコートイングで、前記光触媒が安定した酸素欠陥を有して、可視光照射下で活性を有する酸化物半導体であることを特徴とする光触媒を示す。酸化物半導体としては、二酸化チタンを初めとして、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-ジルコニウム複合酸化物及び酸化鉄-二酸化チタン複合酸化物等である。上記光触媒としては、例えば、アーチャー型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で発した活性を有する光触媒を挙げることができる。

[0008] また、本発明は、上記本発明のコートイングを基材表面に施けたことを特徴とする物品に関する。

[0009] 【発明の実施の形態】以下本発明についてさらにも説明する。本発明で使用する光触媒は、安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であり、可視光照射下で活性を有するものである。上記酸化物半導体としては、例えば、二酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-ジルコニウム複合酸化物または酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物等を挙げることができるが、これらに限られない。酸化物半導体は、ルチル型二酸化チタンまたはアーチャー型二酸化チタンであることができ、特に、酸化物半導体は、アーチャー型二酸化チタンであることが好ましい。

[0010] 代表的な酸化物半導体であるアーチャー型二酸化チタンの場合、上記光触媒は、可視光照射下で活性を有する触媒アーチャー型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有するものである。また、酸化物半導体が二酸化チタンでは、上記ハンドキャップを有するため、400nm付近の可視光線に対しては、ある程度の活性を有する。しかし、500nmを超える600nm付近での波長域の可視光線に対して光触媒は、X線回折(XRD)により得られる回折パターン中にアーチャー型二酸化チタン以外のバーチカルな構造である。

(4)

いう観点からは好ましい。

[0011] 但し、用途によっては、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を示すT<sub>i</sub>3+を実質的に含有する光触媒を用いることが好ましい場合もある。T<sub>i</sub>3+を実質的に含有する光触媒は、T<sub>i</sub>3+に帰属されるシグナルが実質的に観測されない光触媒比べて、可視光活性は劣るが、防藻効果等に優れるという観点からは好ましい。

[0012] 酸化物半導体が二酸化チタン以外の酸化物半導体である場合も同様であり、紫外線下における光活性に加えて可視光のみによっても光活性化され、可視光による光活性化的強度は、酸素欠陥量等により変化する。本発明で使用する光触媒の可視光照射下での活性は、酸化物半導体が本来有する酸化活性または還元活性である。さらに上記光触媒の可視光照射下での活性は、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である。

[0013] 光触媒の活性が高いと看されている原鉱業(株)製のアーチャー型酸化チタンにおいては、波長360nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性(NO除去活性)を100%とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性(NO除去活性)はほぼ0%であり、波長560nmの光については全く活性を示さない。尚、上記NO<sub>x</sub>酸化活性(活性)の測定には、光源として300Wセシオランプを用い、日本分光器製装置により半価幅20nmの単色光を用いた。例えば、波長360nm、460nm及び560nmの光は、いずれも半価幅20nmの単色光である。

[0014] このような、600nm付近までの波長域の可視光線に対する光触媒活性を示す触媒は、例えば、安定した酸素欠陥を有する酸化チタンであって、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が2.003~4であるシグナルは、酸化チタンの酸素欠陥であることが出来ることが好ましい。また、2次粒子径は10nm以下であるが、この範囲に限られることなく適宜決定できる。酸化物半導体がアナーゼ型二酸化チタンの場合、2次粒子の平均粒子径は、2次粒子の平均粒子径は、例えれば、0.05~1.0μmの範囲であることが適当である。但し、コーティングの厚さ等を考慮して、この範囲に限られることなく適宜決定できる。酸化物半導体が2次粒子径は0.1μm以下である。酸化物半導体を水蒸気プラズマ処理または希ガス重元蒸気プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の流入が実質的にない状態で上記処理を行う方法より製造することができる。上記酸化物半導体は、例えば、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物である。また、希ガス重元蒸気プラズマ処理、例えば、マイクロ波射出装置で製造した二酸化チタン及び水蒸気プラズマで製造した二酸化チタンであることができる。

[0015] 水素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した波長状態において酸化物半導体に、水素ガスを導入することで水素 plasmaを発生させ、このプラズマに酸化物半導体を所定時間曝露することで行うことができる。また、希ガス重元蒸気プラズマ処理、例えば、電磁波、射出装置で製造した二酸化チタンは、湿式法、例えば、硫酸水溶液で酸化活性に優れた光触媒はこれまでに知られていない。

[0016] 真空中、77K、暗黒下で測定されたg値が2.003~4であるESRシグナルの強度と比較しては、1を超えることが好ましく、より好ましくは、比率(LL/10)は1.3以上であり、さらには好ましくは1.5以上である。さらに、上記シグナルが、4.20nm~6.00nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合より強度が大きくなる場合に、可視光活性の優れた光触媒となることはこれまでに知られていない。

[0017] また、本発明で用いる光触媒の可視光照射

法で得られる上記光触媒は、波長360nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性(NO除去活性)を100%とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性(NO除去活性)は、少なくとも30%であり、好みしくは50%以上であり、最も好みしくは60%以上である。また、波長560nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性(NO除去活性)は、少なくとも5%であり、好みしくは10%以上であり、最も好みしくは15%以上である。

[0018] 酸化物半導体が二酸化チタン以外の酸化物半導体である場合も同様であり、紫外線下における光活性に加えて可視光のみによっても光活性化され、可視光による光活性化的強度は、酸素欠陥量等により変化する。本発明で使用する光触媒の可視光照射下での活性は、酸化物半導体が本来有する酸化活性または還元活性である。さらに上記光触媒の可視光照射下での活性は、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である。

[0019] さらに、本発明に使用する光触媒は、本発明の光触媒活性等を考慮して適宜決定することができる。光触媒粒子は、2次粒子の平均粒子径は、例えれば、0.05~1.0μmの範囲であることが適当である。但し、コーティングの厚さ等を考慮して、この範囲に限られることなく適宜決定できる。酸化物半導体がアナーゼ型二酸化チタンの場合、2次粒子の平均粒子径は、例えれば、0.05~1.0μmの範囲であるが、高い光触媒活性を有するといい観点から、1次粒子径の平均粒子径は10nm以下である。

[0020] 上記酸化物半導体からなる光触媒は、2次粒子の平均粒子径は、例えれば、1~300nmの範囲であることが適当である。且し、コーティングの厚さ等を考慮して、この範囲に限られることなく適宜決定できる。酸化物半導体が2次粒子径は0.1μm以下である。酸化物半導体を水蒸気プラズマ処理または希ガス重元蒸気プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の流入が実質的にない状態で上記処理を行う方法より製造することができる。上記酸化物半導体は、例えば、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物である。また、希ガス重元蒸気プラズマ処理、例えば、マイクロ波射出装置で製造した二酸化チタン及び水蒸気プラズマで製造した二酸化チタンであることができる。

[0021] 水素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した波長状態において酸化物半導体に、水素ガスを導入することで水素 plasmaを発生させ、このプラズマに酸化物半導体を所定時間曝露することで行うことができる。また、希ガス重元蒸気プラズマ処理、例えば、電磁波、射出装置で製造した二酸化チタンは、湿式法、例えば、硫酸水溶液で酸化活性に優れた光触媒はこれまでに知られていない。

[0022] そこで本発明の目的は、可視光線を利用可能な新たな光触媒を含有するコートイングを提供することにある。さらに本発明の目的は、上記コートイングを用いた物品を提供することにある。

[0023] 【課題を解決するための手段】本発明は、有機ガリシロキサン化合物の重結合物及び光触媒粒子からなるコートイングで、前記光触媒が安定した酸素欠陥を有して、可視光照射下で活性を有する酸化物半導体であることを特徴とする光触媒を示す。酸化物半導体としては、二酸化チタンを初めとして、酸化ハフニウム及び酸化鉄-二酸化チタン複合酸化物等である。上記光触媒としては、例えば、アーチャー型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で発した活性を有する光触媒を挙げることができる。

[0024] また、本発明で用いる光触媒は、本発明で使用する光触媒は、二酸化チタンの持つ紫外線下における光活性のみによっても光活性化される。上記光触媒の可視光照射下での活性は、酸素欠陥等により変化するが、アーチャー型二酸化チタンの場合、例えば、400nm以上の光をカットしたブラックライト光照射下における活性を1.0とした場合、4.20nm以下の光をカットしたハログランプ光照射下における活性は、少なくとも5%があり、通常2.0以上である。さらに、本発明の光触媒の可視光照射下での活性は、アーチャー型二酸化チタンの振会、アーチャー型二酸化チタンから好ましい。

[0025] 1また、本発明で用いる光触媒の可視光照射下での活性とは、少なくとも400~600nmの可視光照射下でNO<sub>x</sub>酸化活性を有することを意味する。從来的アーチャー型酸化チタンは、上記ハンドキャップを有するため、400nm付近の可視光線に対しては、ある程度の活性を有する。しかし、500nmを超える600nm付近での波長域の可視光線に対して光触媒は、X線回折(XRD)により得られる回折パターン中にアーチャー型二酸化チタン以外のバーチカルな構造である。

[0026] 射出装置で製造した二酸化チタンであるこ

[0027] D)により得られる回折パターン中にアーチャー型二酸化チタン及びルチル型二酸化チタンの両方のパターンを有する酸化チタンを含むする必要がある。酸化チタンを含むする場合としては、例えば、伸展平8-164334号公報、伸展平8-67835号公報、伸展平8-155308号公報、伸展平10-666号公報等で得られる上記光触媒は、波長360nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性(NO除去活性)は、少なくとも30%とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性(NO除去活性)は、少なくとも30%であり、好みしくは50%以上であり、最も好みしくは60%以上である。また、波長560nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性(NO除去活性)は、少な

くとも5%であり、好みしくは10%以上であり、最も好みしくは15%以上である。

[0028] 光触媒の活性が高いと看されている原鉱業(株)製のアーチャー型酸化チタンにおいては、波長360nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性(NO除去活性)を100%とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性(NO除去活性)はほぼ0%であり、波長560nmの光については全く活性を示さない。尚、上記NO<sub>x</sub>酸化活性(活性)の測定には、光源として300Wセシオランプを用いた。例えば、波長360nm、460nm及び560nmの光は、いずれも半価幅20nmの単色光である。

[0029] このような、600nm付近までの波長域の可視光線に対する光触媒活性を示す触媒は、例えば、安定した酸素欠陥を有する酸化チタンであって、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が2.003~4であるシグナルは、酸化チタンの酸素欠陥であることが出来ることが好ましい。また、2次粒子径は10nm以下であるが、この範囲に限られることなく適宜決定できる。酸化物半導体がアナーゼ型二酸化チタンの場合、2次粒子の平均粒子径は、例えれば、0.05~1.0μmの範囲であることが適当である。但し、コーティングの厚さ等を考慮して、この範囲に限られることなく適宜決定できる。酸化物半導体が2次粒子径は0.1μm以下である。酸化物半導体を水蒸気プラズマ処理または希ガス重元蒸気プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の流入が実質的にない状態で上記処理を行う方法より製造することができる。上記酸化物半導体は、例えば、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物である。また、希ガス重元蒸気プラズマ処理、例えば、マイクロ波射出装置で製造した二酸化チタン及び水蒸気プラズマで製造した二酸化チタンであることができる。

[0030] 水素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した波長状態において酸化物半導体に、水素ガスを導入することで水素 plasmaを発生させ、このプラズマに酸化物半導体を所定時間曝露することで行うことができる。また、希ガス重元蒸気プラズマ処理、例えば、電磁波、射出装置で製造した二酸化チタンは、湿式法、例えば、硫酸水溶液で酸化活性に優れた光触媒はこれまでに知られていない。

[0031] そこで本発明の目的は、可視光線を利用可能な新たな光触媒を含有するコートイングを提供すること

6

空中下、加熱する方法によっても製造することができる。例えば、二酸化チタンを高真空中下で、加熱処理するとと、または高真空中下で、加熱水素露置することにより、触媒欠陥が形成され、可視光吸収を起こすことは知られている。しかるに、これら触媒欠陥を有する二酸化チタンが可視光照射下で活性を有する触媒であることは知られていない。上記触法は、例えば、アナターゼ型二酸化チタンを1トール以下の真空中下、400℃以上に加熱する方法であることができる。処理時間は、真空度及び温度により適宜決定できるが、1トールの真空中下、400℃での処理では30分～1時間であることができる。

【0027】前述のようにアナターゼ型二酸化チタンを水素プラズマや希ガス駆動プラズマ処理したもののあることは好ましい。

【0028】上記発明状態は、例えば10トール以下であることができ、2トール以下であることもできる。電磁波の出力は、処理する酸化物半導体の量やプラズマの強度によって適宜決定できる。水素ガスあるいは水素/希ガス駆動ガスの導入量は、減圧状態やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。また、酸化物半導体の水素状態を考慮して適宜決定できる。また、酸化物半導体の水素状態がアラジン等による酸素欠陥量を考慮して時時は、酸化物半導体に導入される酸素欠陥量を考慮して

[0023] 酸化物半導体から光触媒を製造する方法  
〔0023〕酸化物半導体へ大気の侵入が要質的にないか、  
所留により、  
[0024] また、上記水素プラズマは、所留により、  
水素以外のガスを含むこともでき、そのようなガスとして、  
〔0024〕また、上記水素以外のガスを含むことができる。たとえば、  
水素プラズマに於ける希ガス軽元素の離脱方法では、水素プラズマまたは希ガス軽元素導入入射部  
を用いれば、酸化物半導体へ酸素欠陥を導入することができる。  
例えば、水素プラズマに於ける希ガス軽元素の離脱方法では、水素

外光照射下では光触媒としての機能はあるが、カツオ<sup>2</sup>型に活性が比べて劣るために光触媒として使用された実績はない。しかし、上記製造方法により水銀ラズマや希ガス銀系ラズマあるいはイオン注入処理すると、可視光照射下でも活性を有する触媒となることが判明した。酸化ハウニムやチタン酸ストロンチウムも、從来は可視光照射下での活性は知られていないが、安定な酸素欠陥を有する触媒では、可視光照射下での活性が確認された。

シロキサン化合物の構成物について以下に説明する。  
有機ポリシロキサン化合物は、有機硅化合物の加水分解物として公知の物質であり、例えば、特開平8-164334号公報、特開平8-67835号公報、特開平8-155308号公報、特許平10-66830号公報、特許第2756474号等に記載のものをそのまま使用することができます。有機ポリシロキサン化合物は、

UV以下の波長の紫外線を照射することでも作製することができる。  
さらに、上記光活性物半導体を真露 [00026] 10030] アルキル基及びアルコキシ基を有する有機

珪藻土化合物を加水分解物も公知であり、例えば $\text{R}_1\text{Si}(\text{OR})_3$ の  
2) 4-で表される有機アルキル化合物を加水分解することに  
より得られる、 $\text{R}_1$ 及び $\text{OR}$ は、それぞれ、例えば、炭酸根  
1~8の低級アルキル基であることができ、得られるコー  
ティングの強度を考慮すると、 $\text{R}_1$ は炭酸根 $\sim$ 3の低級  
アルキル基、好ましくはメチル基であることが適当であ  
る。上記式中の $\text{R}_1$ は、0~20の整数であり、具体的には、  
少なくともそれが1及び2の有機アルキル化合物の混合物の加  
水分解物(以下「炭酸錠」)を用いることが適切度等を考慮  
するに適當である。

10031上記有機硅化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリソブロボキシシラン、メチルトリヒーブトキシシラン、メチルトリクロルシラン、メチルトリプロ

キシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチル

ドリーベントサンブン、エヌルトリクロルブジン、エ  
チルトリプロムシルトリエトキシジラントリメトキシジラ  
ン、ローブルトリエトキシジラントリメトキシジラ  
ン、リソソブロボキシジラントリメトキシジラ  
ン、シシラントリメトキシジラントリメトキシジラ  
ン、ローヘキシルトリエトキシジラントリメトキシジラ  
ン、ローヘキシルトリエトキシジラントリメトキシジラ  
ン、ローヘキシルトリエトキシジラントリメトキシジラ

ルルトリプロムシラン、ローデシルトリメトキシシラン、  
ローデシルトリエトキシシラン、ローデシルトリイソブ  
ロボガキシラン、ローデシルトリミートキシシラン、

ラン、ローオクタデシルトリメトキシシラン、ローオクタデシルトリエトキシシラン、ローオクタデシルトリイソブロボキシシラン、ローオクタデシルトリヒーブルキ

カルボキシルジメトキシジラム、 $\gamma$ -アクリドキシプロピルメチルジエトキシジラム、 $\gamma$ -アクリドキシプロピルトリメチルジエトキシジラム、 $\gamma$ -アクリドキシプロピルトリエトキシ

シラン、マグネシウムプロピルトリチオブロモシラン等を挙げることができる。

ン化合物に替えて、シラサン結合を有するオルガノボリシラサン化合物を使用することも可能である。

光触媒粉末を混合し、焼成した後、加熱して有機ボリシロキサン化合物を少なくとも部分的に重合させることで得ることができる。重合のための加熱条件は、有機ボリシロキサン化合物の種類や含有量、さらにはコードティングを施す基体の耐熱性等を考慮して適宜決定できる。本発明のコーティングにおいて、有機ボリシロキサン化合物の重合物と酸化物半導体粒子との重量比は、例えば5:95～96:4の範囲とすることができる。但し、膜の強度や上記範囲を超えると、光触媒活性を考慮すると、

この場合に、透湿性を得やすいという観点から、酸化半導体粒子の重畠比は小さいことが好ましく、例えはシリコーン化合物の重畠合物と酸化半導体粒子との重畠比は、例えば $50:50\sim95:5$ の範囲とすることが適当である。本説明のコーティングの型みは特に高光触媒活性を得るという観点からは、 $5\sim20\mu\text{m}$ の範囲とすることが適当であり、例えば、また、絶縁性のコーティングの場合には、上記範囲を基準範囲は必要なく、例えは、 $0.01\sim5\mu\text{m}$ の範囲とするこ

[0034] 本発明のコーティングは、上記成分以外  
に、コロイド状酸化物をさらにも含むことができる。  
コロイド状酸化物としてはコロイド状シリカを挙げ  
る。

ことと云ふことができる。コロイド状態では、高分子であることからコーティングの表面膜を高め（多孔性にする）、光触媒である高純度ガラス等に反応するが、さらには吸着することができる。本研究所のコーティングは、さらには吸着剤をさらに含有することもできる。吸着剤としては、例えば、ゼオライト及び活性炭を挙げることができる。これらに限られるものではない。コーティングに光触媒剤を含有させることができが、コーティングの光触媒能を

〔035〕本発明は、上記本発明のコーティングを基盤表面に設けたことを特徴とする物品に関する。基材としては、例えば、建築物の外壁面、屋根外面屋上面、

〔0036〕本明のコーティングは、有機ポリシロキシ化合物の直鎖化合物と疎結合物を有さない酸化物半導体粒子からなる膜を形成し、この膜の表面に前記のよく水素プラズマ処理等のプラズマ処理<sup>(1)</sup>を行なうことによることで、コーティングに含まれる酸化物半導体を



(9)

[0050] 母られた光触媒コーティングを有するアルミ板(塗料用試料)を、ガラス製ベルジャー内に設置した。光頭には、 $400W$ キセンランプ(ウシオ電機(株)製)を用い、かつ $220mm$ 以下の紫外線をカットするガラスフィルター及び $550mm$ 以上の熱線をカットするガラスフィルターを用いた組合を可搬式照射とした。また $650nm$ 以上の熱線をカットするガラスフィルターを用いた場合を全光照射とした。系内のアルティドを十分に排気した後、イソプロパノールを反応器内に注入して、所定濃度( $100ppm$ )の反応ガスとした。イソプロパノールが反応後、 $100ppm$ の反応ガスとした。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー(FID)で分析した。光頭は、 $100\times$ の化活性測定)実施例1で作製した塗料用試料をバイレックスガラス製反応容器(内径 $160mm$ 、厚さ $25mm$ )内に設置した。光頭には $300W$ キセンランプを用い、日本分光型照射装置により半值幅 $20mm$ の単色光として、光を照射した。上記反応容器に温度 $0\text{--}40^\circ\text{C}$ の模擬汚染空気( $0:1.0\text{ppm}$ )を $1.5\text{L}/\text{min}$ の流速で連続的に供給し、反応出口における $\text{NO}_x$ の濃度変化をモニタード。 $\text{NO}_x$ の濃度は、オゾンを用いた化活性光法により測定した。24時間のモニター値の累積値から $\text{NO}_x$ の除去率を求めた。結果を表2に示す。比歴のため、未処理のアナーゼ型二酸化チタン粉末(石原産業(株)製ST-01)を用いて作成した塗料(比歴例2)を用いた試料の結果を表3に示す。

実施例2 ( $100\times$ の化活性測定)		
測定波長(cm)	キセンランプ(全光照射)	キセンランプ(光頭照射)
実施例1	100ppm	300ppm
比歴例1	100ppm	240ppm

実施例1で作製した塗料用試料を $100\times$ の化活性測定)実施例1と比較する。一方、比歴例2のコーティングは、可視光によって塗装物を酸化除去する効果を殆ど示さなかった。

[0056] 参考例2

アナーゼ型二酸化チタン粉末( $60\text{ mesh}$ 以下) $1.0\text{g}$ を $200\text{mL}$ の石英製反応管に収容した。この石英反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、 $400\text{W}$ の電磁波( $2.45\text{GHz}$ )を反応管内のアナーゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラコイルによってプラズマを発生させた。そして、 $\text{H}_2\text{gas}$ (流量を $3.0\text{L}/\text{min}$ )を系内の圧力が約 $1\text{ Torr}$ となるように導入した。反応管内のアナーゼ型二酸化チタン粉末を搅拌しながら $30\text{ 分間}$ 処理した。なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排气も断続した状態で真空度が $1\text{ Torr}$ 上昇するのに $4\text{ 分}$ を要した。

[0057] 従れた光触媒を数日間暗所に放置した後、光頭には、 $400W$ キセンランプ(ウシオ電機(株)製)を用い、かつ $200\text{nm}$ 以下の紫外外線をカットするガラスフィルター及び $650\text{nm}$ 以上の熱線をカットするガラスフィルターを用いて、可視光を約 $1\text{時間}$ 照射し

表面に形成した(実施例4)。チタニアヒシリカの重量比は $1$ であった。

[0058] 従れたガラス基板を数日間暗所に放置した後、光頭には、 $400W$ キセンランプ(ウシオ電機(株)製)を用い、この結果をX線回折測定に付した結果、 $\text{TiO}_2$ の面積比( $0.1\text{s}/\text{T}:\text{i}2\text{p}$ )は、 $1.91$ であった。さらに、この試料の $1\text{カ月後}$ の面積比( $0.1\text{s}/\text{T}:\text{i}2\text{p}$ )にも変化はなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折測定に付した結果、プラズマ処理の前及び後、アナーゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測

(10)

射後のアセトン濃度生成量を表1に示す。比歴のため、プラズマ処理しない試料についても同様に塗料にし、散布した試料を用い同様の測定を行った結果を比較して表1に示した。下記表に示す結果から塗料用試料は、可視光によってイソプロパノールに対する高い光分解性を有することが分かる。また、比歴例1の試料(未処理のアナーゼ型二酸化チタン粉末(石原産業(株)製ST-01)を用いて作成した塗料を用いた)は、イソプロパノールに対する可視光による光分解特性は有さないことが分かる。

実施例2 ( $100\times$ の化活性測定)		
測定波長(cm)	NO除去速度(%)	比歴例1
実施例1	21.6	27.6
比歴例1	8.5	7.3

[0059] 上記表2に示す結果から、作成した塗料用試料本発明のコーティングは、全くとも $600\text{mm}$ までの可視光によって塗装物を $20\text{~}30\text{~}40\text{~}50\text{~}60\text{~}70\text{~}80\text{~}90\text{~}100\text{~}110\text{~}120\text{~}130\text{~}140\text{~}150\text{~}160\text{~}170\text{~}180\text{~}190\text{~}200\text{~}210\text{~}220\text{~}230\text{~}240\text{~}250\text{~}260\text{~}270\text{~}280\text{~}290\text{~}300\text{~}310\text{~}320\text{~}330\text{~}340\text{~}350\text{~}360\text{~}370\text{~}380\text{~}390\text{~}400\text{~}410\text{~}420\text{~}430\text{~}440\text{~}450\text{~}460\text{~}470\text{~}480\text{~}490\text{~}500\text{~}510\text{~}520\text{~}530\text{~}540\text{~}550\text{~}560\text{~}570\text{~}580\text{~}590\text{~}600\text{~}610\text{~}620\text{~}630\text{~}640\text{~}650\text{~}660\text{~}670\text{~}680\text{~}690\text{~}700\text{~}710\text{~}720\text{~}730\text{~}740\text{~}750\text{~}760\text{~}770\text{~}780\text{~}790\text{~}800\text{~}810\text{~}820\text{~}830\text{~}840\text{~}850\text{~}860\text{~}870\text{~}880\text{~}890\text{~}900\text{~}910\text{~}920\text{~}930\text{~}940\text{~}950\text{~}960\text{~}970\text{~}980\text{~}990\text{~}1000\text{~}1010\text{~}1020\text{~}1030\text{~}1040\text{~}1050\text{~}1060\text{~}1070\text{~}1080\text{~}1090\text{~}1100\text{~}1110\text{~}1120\text{~}1130\text{~}1140\text{~}1150\text{~}1160\text{~}1170\text{~}1180\text{~}1190\text{~}1200\text{~}1210\text{~}1220\text{~}1230\text{~}1240\text{~}1250\text{~}1260\text{~}1270\text{~}1280\text{~}1290\text{~}1300\text{~}1310\text{~}1320\text{~}1330\text{~}1340\text{~}1350\text{~}1360\text{~}1370\text{~}1380\text{~}1390\text{~}1400\text{~}1410\text{~}1420\text{~}1430\text{~}1440\text{~}1450\text{~}1460\text{~}1470\text{~}1480\text{~}1490\text{~}1500\text{~}1510\text{~}1520\text{~}1530\text{~}1540\text{~}1550\text{~}1560\text{~}1570\text{~}1580\text{~}1590\text{~}1600\text{~}1610\text{~}1620\text{~}1630\text{~}1640\text{~}1650\text{~}1660\text{~}1670\text{~}1680\text{~}1690\text{~}1700\text{~}1710\text{~}1720\text{~}1730\text{~}1740\text{~}1750\text{~}1760\text{~}1770\text{~}1780\text{~}1790\text{~}1800\text{~}1810\text{~}1820\text{~}1830\text{~}1840\text{~}1850\text{~}1860\text{~}1870\text{~}1880\text{~}1890\text{~}1900\text{~}1910\text{~}1920\text{~}1930\text{~}1940\text{~}1950\text{~}1960\text{~}1970\text{~}1980\text{~}1990\text{~}2000\text{~}2010\text{~}2020\text{~}2030\text{~}2040\text{~}2050\text{~}2060\text{~}2070\text{~}2080\text{~}2090\text{~}2100\text{~}2110\text{~}2120\text{~}2130\text{~}2140\text{~}2150\text{~}2160\text{~}2170\text{~}2180\text{~}2190\text{~}2200\text{~}2210\text{~}2220\text{~}2230\text{~}2240\text{~}2250\text{~}2260\text{~}2270\text{~}2280\text{~}2290\text{~}2300\text{~}2310\text{~}2320\text{~}2330\text{~}2340\text{~}2350\text{~}2360\text{~}2370\text{~}2380\text{~}2390\text{~}2400\text{~}2410\text{~}2420\text{~}2430\text{~}2440\text{~}2450\text{~}2460\text{~}2470\text{~}2480\text{~}2490\text{~}2500\text{~}2510\text{~}2520\text{~}2530\text{~}2540\text{~}2550\text{~}2560\text{~}2570\text{~}2580\text{~}2590\text{~}2600\text{~}2610\text{~}2620\text{~}2630\text{~}2640\text{~}2650\text{~}2660\text{~}2670\text{~}2680\text{~}2690\text{~}2700\text{~}2710\text{~}2720\text{~}2730\text{~}2740\text{~}2750\text{~}2760\text{~}2770\text{~}2780\text{~}2790\text{~}2800\text{~}2810\text{~}2820\text{~}2830\text{~}2840\text{~}2850\text{~}2860\text{~}2870\text{~}2880\text{~}2890\text{~}2900\text{~}2910\text{~}2920\text{~}2930\text{~}2940\text{~}2950\text{~}2960\text{~}2970\text{~}2980\text{~}2990\text{~}3000\text{~}3010\text{~}3020\text{~}3030\text{~}3040\text{~}3050\text{~}3060\text{~}3070\text{~}3080\text{~}3090\text{~}3100\text{~}3110\text{~}3120\text{~}3130\text{~}3140\text{~}3150\text{~}3160\text{~}3170\text{~}3180\text{~}3190\text{~}3200\text{~}3210\text{~}3220\text{~}3230\text{~}3240\text{~}3250\text{~}3260\text{~}3270\text{~}3280\text{~}3290\text{~}3300\text{~}3310\text{~}3320\text{~}3330\text{~}3340\text{~}3350\text{~}3360\text{~}3370\text{~}3380\text{~}3390\text{~}3400\text{~}3410\text{~}3420\text{~}3430\text{~}3440\text{~}3450\text{~}3460\text{~}3470\text{~}3480\text{~}3490\text{~}3500\text{~}3510\text{~}3520\text{~}3530\text{~}3540\text{~}3550\text{~}3560\text{~}3570\text{~}3580\text{~}3590\text{~}3600\text{~}3610\text{~}3620\text{~}3630\text{~}3640\text{~}3650\text{~}3660\text{~}3670\text{~}3680\text{~}3690\text{~}3700\text{~}3710\text{~}3720\text{~}3730\text{~}3740\text{~}3750\text{~}3760\text{~}3770\text{~}3780\text{~}3790\text{~}3800\text{~}3810\text{~}3820\text{~}3830\text{~}3840\text{~}3850\text{~}3860\text{~}3870\text{~}3880\text{~}3890\text{~}3900\text{~}3910\text{~}3920\text{~}3930\text{~}3940\text{~}3950\text{~}3960\text{~}3970\text{~}3980\text{~}3990\text{~}4000\text{~}4010\text{~}4020\text{~}4030\text{~}4040\text{~}4050\text{~}4060\text{~}4070\text{~}4080\text{~}4090\text{~}4100\text{~}4110\text{~}4120\text{~}4130\text{~}4140\text{~}4150\text{~}4160\text{~}4170\text{~}4180\text{~}4190\text{~}4200\text{~}4210\text{~}4220\text{~}4230\text{~}4240\text{~}4250\text{~}4260\text{~}4270\text{~}4280\text{~}4290\text{~}4300\text{~}4310\text{~}4320\text{~}4330\text{~}4340\text{~}4350\text{~}4360\text{~}4370\text{~}4380\text{~}4390\text{~}4400\text{~}4410\text{~}4420\text{~}4430\text{~}4440\text{~}4450\text{~}4460\text{~}4470\text{~}4480\text{~}4490\text{~}4500\text{~}4510\text{~}4520\text{~}4530\text{~}4540\text{~}4550\text{~}4560\text{~}4570\text{~}4580\text{~}4590\text{~}4600\text{~}4610\text{~}4620\text{~}4630\text{~}4640\text{~}4650\text{~}4660\text{~}4670\text{~}4680\text{~}4690\text{~}4700\text{~}4710\text{~}4720\text{~}4730\text{~}4740\text{~}4750\text{~}4760\text{~}4770\text{~}4780\text{~}4790\text{~}4800\text{~}4810\text{~}4820\text{~}4830\text{~}4840\text{~}4850\text{~}4860\text{~}4870\text{~}4880\text{~}4890\text{~}4900\text{~}4910\text{~}4920\text{~}4930\text{~}4940\text{~}4950\text{~}4960\text{~}4970\text{~}4980\text{~}4990\text{~}5000\text{~}5010\text{~}5020\text{~}5030\text{~}5040\text{~}5050\text{~}5060\text{~}5070\text{~}5080\text{~}5090\text{~}5100\text{~}5110\text{~}5120\text{~}5130\text{~}5140\text{~}5150\text{~}5160\text{~}5170\text{~}5180\text{~}5190\text{~}5200\text{~}5210\text{~}5220\text{~}5230\text{~}5240\text{~}5250\text{~}5260\text{~}5270\text{~}5280\text{~}5290\text{~}5300\text{~}5310\text{~}5320\text{~}5330\text{~}5340\text{~}5350\text{~}5360\text{~}5370\text{~}5380\text{~}5390\text{~}5400\text{~}5410\text{~}5420\text{~}5430\text{~}5440\text{~}5450\text{~}5460\text{~}5470\text{~}5480\text{~}5490\text{~}5500\text{~}5510\text{~}5520\text{~}5530\text{~}5540\text{~}5550\text{~}5560\text{~}5570\text{~}5580\text{~}5590\text{~}5600\text{~}5610\text{~}5620\text{~}5630\text{~}5640\text{~}5650\text{~}5660\text{~}5670\text{~}5680\text{~}5690\text{~}5700\text{~}5710\text{~}5720\text{~}5730\text{~}5740\text{~}5750\text{~}5760\text{~}5770\text{~}5780\text{~}5790\text{~}5800\text{~}5810\text{~}5820\text{~}5830\text{~}5840\text{~}5850\text{~}5860\text{~}5870\text{~}5880\text{~}5890\text{~}5900\text{~}5910\text{~}5920\text{~}5930\text{~}5940\text{~}5950\text{~}5960\text{~}5970\text{~}5980\text{~}5990\text{~}6000\text{~}6010\text{~}6020\text{~}6030\text{~}6040\text{~}6050\text{~}6060\text{~}6070\text{~}6080\text{~}6090\text{~}6100\text{~}6110\text{~}6120\text{~}6130\text{~}6140\text{~}6150\text{~}6160\text{~}6170\text{~}6180\text{~}6190\text{~}6200\text{~}6210\text{~}6220\text{~}6230\text{~}6240\text{~}6250\text{~}6260\text{~}6270\text{~}6280\text{~}6290\text{~}6300\text{~}6310\text{~}6320\text{~}6330\text{~}6340\text{~}6350\text{~}6360\text{~}6370\text{~}6380\text{~}6390\text{~}6400\text{~}6410\text{~}6420\text{~}6430\text{~}6440\text{~}6450\text{~}6460\text{~}6470\text{~}6480\text{~}6490\text{~}6500\text{~}6510\text{~}6520\text{~}6530\text{~}6540\text{~}6550\text{~}6560\text{~}6570\text{~}6580\text{~}6590\text{~}6600\text{~}6610\text{~}6620\text{~}6630\text{~}6640\text{~}6650\text{~}6660\text{~}6670\text{~}6680\text{~}6690\text{~}6700\text{~}6710\text{~}6720\text{~}6730\text{~}6740\text{~}6750\text{~}6760\text{~}6770\text{~}6780\text{~}6790\text{~}6800\text{~}6810\text{~}6820\text{~}6830\text{~}6840\text{~}6850\text{~}6860\text{~}6870\text{~}6880\text{~}6890\text{~}6900\text{~}6910\text{~}6920\text{~}6930\text{~}6940\text{~}6950\text{~}6960\text{~}6970\text{~}6980\text{~}6990\text{~}7000\text{~}7010\text{~}7020\text{~}7030\text{~}7040\text{~}7050\text{~}7060\text{~}7070\text{~}7080\text{~}7090\text{~}7100\text{~}7110\text{~}7120\text{~}7130\text{~}7140\text{~}7150\text{~}7160\text{~}7170\text{~}7180\text{~}7190\text{~}7200\text{~}7210\text{~}7220\text{~}7230\text{~}7240\text{~}7250\text{~}7260\text{~}7270\text{~}7280\text{~}7290\text{~}7300\text{~}7310\text{~}7320\text{~}7330\text{~}7340\text{~}7350\text{~}7360\text{~}7370\text{~}7380\text{~}7390\text{~}7400\text{~}7410\text{~}7420\text{~}7430\text{~}7440\text{~}7450\text{~}7460\text{~}7470\text{~}7480\text{~}7490\text{~}7500\text{~}7510\text{~}7520\text{~}7530\text{~}7540\text{~}7550\text{~}7560\text{~}7570\text{~}7580\text{~}7590\text{~}7600\text{~}7610\text{~}7620\text{~}7630\text{~}7640\text{~}7650\text{~}7660\text{~}7670\text{~}7680\text{~}7690\text{~}7700\text{~}7710\text{~}7720\text{~}7730\text{~}7740\text{~}7750\text{~}7760\text{~}7770\text{~}7780\text{~}7790\text{~}7800\text{~}7810\text{~}7820\text{~}7830\text{~}7840\text{~}7850\text{~}7860\text{~}7870\text{~}7880\text{~}7890\text{~}7900\text{~}7910\text{~}7920\text{~}7930\text{~}7940\text{~}7950\text{~}7960\text{~}7970\text{~}7980\text{~}7990\text{~}8000\text{~}8010\text{~}8020\text{~}8030\text{~}8040\text{~}8050\text{~}8060\text{~}8070\text{~}8080\text{~}8090\text{~}8100\text{~}8110\text{~}8120\text{~}8130\text{~}8140\text{~}8150\text{~}8160\text{~}8170\text{~}8180\text{~}8190\text{~}8200\text{~}8210\text{~}8220\text{~}8230\text{~}8240\text{~}8250\text{~}8260\text{~}8270\text{~}8280\text{~}8290\text{~}8300\text{~}8310\text{~}8320\text{~}8330\text{~}8340\text{~}8350\text{~}8360\text{~}8370\text{~}8380\text{~}8390\text{~}8400\text{~}8410\text{~}8420\text{~}8430\text{~}8440\text{~}8450\text{~}8460\text{~}8470\text{~}8480\text{~}8490\text{~}8500\text{~}8510\text{~}8520\text{~}8530\text{~}8540\text{~}8550\text{~}8560\text{~}8570\text{~}8580\text{~}8590\text{~}8600\text{~}8610\text{~}8620\text{~}8630\text{~}8640\text{~}8650\text{~}8660\text{~}8670\text{~}8680\text{~}8690\text{~}8700\text{~}8710\text{~}8720\text{~}8730\text{~}8740\text{~}8750\text{~}8760\text{~}8770\text{~}8780\text{~}8790\text{~}8800\text{~}8810\text{~}8820\text{~}8830\text{~}8840\text{~}8850\text{~}8860\text{~}8870\text{~}8880\text{~}8890\text{~}8900\text{~}8910\text{~}8920\text{~}8930\text{~}8940\text{~}8950\text{~}8960\text{~}8970\text{~}8980\text{~}8990\text{~}9000\text{~}9010\text{~}9020\text{~}9030\text{~}9040\text{~}9050\text{~}9060\text{~}9070\text{~}9080\text{~}9090\text{~}9100\text{~}9110\text{~}9120\text{~}9130\text{~}9140\text{~}9150\text{~}9160\text{~}9170\text{~}9180\text{~}9190\text{~}9200\text{~}9210\text{~}9220\text{~}9230\text{~}9240\text{~}9250\text{~}9260\text{~}9270\text{~}9280\text{~}9290\text{~}9300\text{~}9310\text{~}9320\text{~}9330\text{~}9340\text{~}9350\text{~}9360\text{~}9370\text{~}9380\text{~}9390\text{~}9400\text{~}9410\text{~}9420\text{~}9$

(11)

Fタ-4(参考)  
4D075 CA37 CA39 CA45 BB43  
4G047 CA02 CB04 CC03 CD03 CD07  
4G069 AA08 BA00 BA02A BA02B  
BA04A BA04B BA05A BA07A  
BA08A BA14A BA14B BA16A  
BA17 BA18 BA20A BA22A  
BA22B BA48A BB04A BB06A  
BC12A BC50A BC51A BC52A  
BD05A BE32A BE32B CA01  
CA07 CA08 CA10 CA11 CA13  
CD10 EA07 BB16Y EQ19  
EC22X EC27 ED02 FA03  
FB06 FB23  
4J002 CP031 DA038 DE096 DE136  
DE186 DJ008 D1017 F1087  
FD017 FD146 FD186 FD196  
FD208 GD00 GH01  
4J038 DL021 DL031 HA216 HA436  
HA446 KA04 PB05